

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **10-182928**

(43)Date of publication of application : **07.07.1998**

(51)Int.Cl.

C08L 59/00
C08K 5/21

(21)Application number : **09-305347**

(71)Applicant : **POLYPLASTICS CO**

(22)Date of filing : **07.11.1997**

(72)Inventor : **HARASHINA HATSUHIKO**
KURITA HAYATO
YAMADA TATSUYA

(30)Priority

Priority number : **08295452** Priority date : **07.11.1996** Priority country : **JP**

(54) POLYACETAL RESIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of improving stability of polyacetal resin, especially melt stability in molding and processing, by using a glyoxydiureide compound having a specific chemical structure.

SOLUTION: This composition comprises (A) a polyacetal resin and (B) a glyoxydiureide in the ratio of preferably 0.01-10 pts.wt. of the component B based on 100 pts.wt. of the component A. Preferably, a salt of glyoxydiureide and a metal, especially allantoin dihydroxy aluminum is used as the component B and (C) an antioxidant may be added to the composition in the ratio of the component B to the component C of 1.0-10.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] **30.04.2004**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polyacetal resin constituent containing polyacetal resin and a griot KISHIJI ureido compound.

[Claim 2] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose griot KISHIJI ureido compound is griot KISHIJI ureido.

[Claim 3] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose griot KISHIJI ureido compound is the salt of griot KISHIJI ureido and a metal.

[Claim 4] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose griot KISHIJI ureido compound is a salt with a kind of metal chosen from griot KISHIJI ureido, alkali metal and alkaline earth metal, a periodic-table 1B group metal, the periodic-table 2B group metal, the periodic-table 3B group metal, the periodic-table 4B group metal, and the periodic-table 8 group metal at least.

[Claim 5] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose griot KISHIJI ureido compound is allantoin dihydroxy aluminum.

[Claim 6] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose amount of the griot KISHIJI ureido compound used is 0.01 – 10 weight section to the polyacetal resin 100 weight section.

[Claim 7] Furthermore, the polyacetal resin constituent containing an antioxidant according to claim 1.

[Claim 8] The polyacetal resin constituent of a griot KISHIJI ureido compound and an antioxidant according to claim 7 which are the former /latter =1.0–10 comparatively (weight ratio).

[Claim 9] The manufacture approach of the polyacetal resin constituent which mixes polyacetal resin and a griot KISHIJI ureido compound.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The formaldehyde yield at the time of processing is controlled remarkably, and this invention relates to the polyacetal resin constituent excellent in workability, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it excels in a mechanical property, fatigue resistance, an antifriction and abrasiveness, chemical resistance, and a moldability, polyacetal resin is widely used in the field of autoparts, electrical-and-electric-equipment components, other precision machinery components, building materials and a piping member, the components for a life /makeup, medical components, etc. However, the demand to the quality shows the inclination developed more with amplification of an application, and diversification. It is mentioned that poor shaping, such as a silver streak of that the mechanical strength in processing processes, such as extrusion or a forming cycle, does not fall as a property required of polyacetal resin, that the affix (mould deposit) to metal mold does not occur, that the mechanical physical properties under long-term heating conditions (heat aging) do not fall, and mold goods and a void, does not arise etc. Decomposition of the polymer at the time of heating is mentioned to one of the important factors of these phenomena.

[0003] Polyacetal resin is easy to be decomposed from the chemical structure easily under acidity or alkaline conditions under a heating oxidizing atmosphere intrinsically. In order to stabilize an activity end chemically, the approach of carrying out decomposition clearance of the part for an unstable end, and using as an inactive stability end about the approach and copolymer which esterify the end of a polymer according to acetylation etc. about a homopolymer, after copolymerizing a trioxane and the monomer which has contiguity carbon to carbon bonds, such as cyclic ether and an annular formal, at the time of a polymerization etc. is learned. However, at the time of heating, **** decomposition in the principal chain part of a polymer also takes place, the prevention cannot be coped with only by the above-mentioned processing, but addition of an antioxidant and other stabilizers is made indispensable practical.

[0004] However, even if it blends these stabilizers, it is difficult to control decomposition of polyacetal resin thoroughly, and in the case of melting processing by the extrusion and the forming cycle for preparing a constituent actually, an operation of heat and oxygen is received within the cylinder of an extruder or a making machine, formaldehyde occurs from decomposition and the end which is not fully stabilized of a principal chain, and work environment is worsened at the time of extrusion-molding processing. Moreover, if rear-spring-supporter shaping is carried out to long duration, while a fines-like object and tarry material will adhere to meta mold (mould deposit) and reducing working efficiency, it is one of the maximum factors to which the surface state of mold goods is reduced. Furthermore, lowering of a mechanical strength and discoloration of resin arise by polymer decomposition. From such a point, great efforts are continued in quest of the more effective stabilization formula about polyacetal resin.

[0005] As an antioxidant added by polyacetal resin, the phenolic compound (hindered phenol) which has steric hindrance, and the amine compound (hindered amine) which has steric hindrance are known, and a urea derivative, a melamine derivative, an amidine compound, an alkali-metal hydroxide and an alkaline-earth-metal hydroxide, organic, or an inorganic-acid salt is used as other stabilizers. Moreover, an antioxidant is usually use combining other stabilizing agents. However, even if it uses such an additive, it is difficult to give high stability to polyacetal resin.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the object of this invention is to offer the resin

constituent which can improve the stability of polyacetal resin, especially the melting stability at the time of a fabricating operation, and its manufacture approach. Other objects of this invention can control generation of formaldehyde remarkably by little addition, and are to offer the polyacetal resin constituent which can improve work environment, and its manufacture approach. The object of further others of this invention improves the quality of mold goods while it controls generation of formaldehyde and can control adhesion of a decomposition product etc. in metal mold, and it is to offer the polyacetal resin constituent which can improve a moldability, and its manufacture approach.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The griot KISHIJI ureido compound which has the specific chemical structure finds out having effectiveness remarkable as the stabilizer of polyacetal resin, especially a stabilizer at the time of processing, and this invention persons came to complete this invention, as a result of performing retrieval examination of a series of urea derivatives about the stabilizer of polyacetal resin, in order to attain the above-mentioned object. That is, the polyacetal resin constituent of this invention consists of polyacetal resin and a griot KISHIJI ureido compound. The metal salt of griot KISHIJI ureido and griot KISHIJI ureido etc. is contained in said griot KISHIJI ureido compound. The amount of the griot KISHIJI ureido compound used is 0.01 – 10 weight section extent for example, to the polyacetal resin 100 weight section. Said constituent may contain the antioxidant further.

[0008] By the approach of this invention, the polyacetal resin constituent with which processing stability has been improved is manufactured by mixing polyacetal resin and a griot KISHIJI ureido compound.

[0009] In addition, in this description, it uses for the semantics not only containing griot KISHIJI ureido but the derivative guided from griot KISHIJI ureido with a "griot KISHIJI ureido compound."

[0010]

[Embodiment of the Invention] The resin constituent of this invention consists of polyacetal resin and a griot KISHIJI ureido compound. Polyacetal resin is a high molecular compound which makes an oxy-methylene group ($-\text{CH}_2\text{O}-$) a main configuration unit, and the polyacetal copolymers (for example, the Polyplastics make, a trade name "Duracon", etc.) which contain other comonomer units in addition to polyacetal homopolymers (for example, the U.S. Du Pont make, a trade name "Dirlin", the Asahi Chemical Co., Ltd. make, a trade name "TENAKKU 4010", etc.) and an oxy-methylene group are contained. In a copolymer, with a carbon number of about (preferably about two to four carbon number) two to six oxy-alkylene units (for example, an oxyethylene radical ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), an oxypropylene radical, an oxy-tetramethylen radical, etc.) are included per comonomer. the content of a comonomer unit — small quantity, for example, the polyacetal resin whole, — receiving — 0.01–20–mol % — desirable — 0.03–10–mol % (for example, 0.05–5–mol %) — it can choose from the range of about 0.1–5 mol % still more preferably.

[0011] Polyacetal copolymers may be the copolymer which consisted of two components, a terpolymer which consisted of three components. Polyacetal copolymers may be a block copolymer besides a random copolymer, a graft copolymer, etc. Moreover, polyacetal resin may be not only a line but branching structure, and may have the structure of cross linkage. Furthermore, the end of polyacetal resin may be stabilized according to esterification with carboxylic acids, such as an acetic acid and a propionic acid, etc. There is especially no limit and if melting shaping is possible also for the polymerization degree of polyacetal, and whenever [branching], and a degree of cross linking, they are good.

[0012] Said polyacetal resin can be manufactured by carrying out the polymerization of cyclic ether and annular formals, such as aldehydes [such as formaldehyde, a paraformaldehyde, and an acetaldehyde,], trioxane, ethyleneoxide, propylene oxide, 1, and 3–dioxolane.

[0013] By adding the griot KISHIJI ureido compound which is a specific urea derivative, the feature of this invention raises the processing stability of polyacetal resin remarkably, and is in the point which controls generating of formaldehyde remarkably. If said griot KISHIJI ureido compound is used, the stabilization effect which exceeds the conventional stabilizer far can be discovered, and the polyacetal resin constituent excellent in workability can be obtained.

[0014] Griot KISHIJI ureido (namely, allantoin) and a griot KISHIJI ureido derivative are contained in a griot KISHIJI ureido compound, and a compendium "DICTIONARY OF ORGANIC COMPOUNDS Vol.1 and p60" (1961 EYRE & SPOTTISWOODE–PUBLISHERS–LTD) can be referred to about a griot KISHIJI ureido derivative to it. In a griot KISHIJI ureido derivative, for example, the permutation griot KISHIJI ureido derivative which various kinds of substituents, such as an alkyl group, a cycloalkyl radical, and an aryl group, permuted for example, 1–methyl object, 3–methyl object, 3–ethyl object, and 5–methyl object — 1, 3–dimethyl object, 1, 6–dimethyl

object, 1, 8-dimethyl object, 3, 8-dimethyl object, Monochrome, such as 1, 3, a 6-trimethyl object, 1 and 3, and a 8-trimethyl object, J1, or tree C 1-4 Alkylation object, Alkali-metal salts, such as salt [Li of griot KISHIJI ureidoes, such as aryl substitution products, such as 5-phenyl object, and a metal, and Na, K (periodic-table 1A group metal salt), Alkaline-earth-metal salts, such as Mg, calcium, Sr, and Ba (periodic-table 2A group metal salt), a salt with periodic-table 8 group metals, such as a salt with periodic-table 4B group metals, such as a salt with periodic-table 3B group metals, such as a salt with periodic-table 2B group metals, such as a salt with periodic-table 1B group metals, such as Cu and Ag, and Zn, and aluminum, Ga, In, and Sn, Pb, and Fe, Co, nickel, Pd, Pt, etc. —] — resultant [of griot KISHIJI ureido and nitrogen content compounds (the amino group or imino group content compound)] [— for example A compound with 2-pyrrolidone-5-carboxylate (a salt, molecular compound (complex), etc.), The compound of compounds (a salt, molecular compound (complex), etc.), and a griot KISHIJI ureido and an imidazole compound with basic amino acids (an arginine, a lysine, ornithine, etc.) (], such as a salt and a molecular compound (complex), is mentioned.) JP,51-36453,A can be referred to about the compound of griot KISHIJI ureido and 2-pyrrolidone-5-carboxylate, and JP,52-102412,A, JP,52-25771,A, JP,52-25772,A, JP,52-31072,A, JP,51-19771,A, etc. can be referred to about the resultant of griot KISHIJI ureido and basic amino acid. JP,57-118569,A etc. can be referred to about the compound of griot KISHIJI ureido and an imidazole compound. Especially the spacial configuration of griot KISHIJI ureido and its derivative may not be restricted, but may be any of d bodies, l bodies, and dl object. These griot KISHIJI ureido and its derivative are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0015] A resultant with polyvalent-metallic-salt] of 2 - tetravalent extent, griot KISHIJI ureido, the amino group, or an imino group content compound etc. is included for the metal salt [alkali-metal salt of griot KISHIJI ureido and griot KISHIJI ureido, an alkaline-earth-metal salt, a periodic-table 1B group metal salt, a periodic-table 2B group metal salt, a periodic-table 3B group metal salt, a periodic-table 4B group metal salt, a periodic-table 8 group metal salt, etc. especially in a desirable griot KISHIJI ureido compound. As an example of the metal salt of griot KISHIJI ureido, allantoin dihydroxy aluminum, allantoin chloro hydroxy aluminum (Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. make etc.), etc. can be illustrated, and allantoin sodium-dl pyrrolidone carboxylate (Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. make etc.) etc. can be illustrated as a resultant with the amino group or an imino group content compound.

[0016] the addition of a griot KISHIJI ureido compound — for example; the polyacetal resin 100 weight section — receiving — 0.01 - 10 weight section — it is 0.03 - 5 weight section extent preferably, and even if it is the 0.05 - 2.5 weight section, generation of formaldehyde can be controlled notably. If it is difficult to reduce a formaldehyde yield effectively as the addition of a griot KISHIJI ureido compound is under the 0.01 weight section and it exceeds 10 weight sections, a moldability and a hue will fall, or it becomes easy to produce a bleeding phenomenon.

[0017] Although remarkable stability can be given to polyacetal resin even if said griot KISHIJI ureido compound is independent, you may use it combining an antioxidant, a nitrogen-containing compound, etc.

[0018] For example, phenol systems (hindered phenols etc.), an amine system, the Lynn system, a sulfur system, a hydroquinone system, a quinoline system antioxidant, etc. are contained in an antioxidant.

[0019] In a phenolic antioxidant, hindered phenols (4-methyl-6-t-butylphenol), for example, 2,2'-methylene bis, 4,4'-methylenebis (2, 6-G t-butylphenol), 4, and 4'-butylidenebis (3-methyl-6-t-butylphenol), 2,6-di-t-butyl-p-cresol, 1 and 3, 5-trimethyl -2, 4, 6-tris (3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl) benzene, A 1,6-hexanediol-screw [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], Pentaerythritol tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], A triethylene glycol-screw [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate], n-octadecyl-3-(4' and 5'-G t-butylphenol) propionate, n-octadecyl-3-(4'-hydroxy - 3' and 5'-G t-butylphenol) propionate, Stearyl-2-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxy phenol) propionate, Distearyl -3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl phosphonate, 2-t-butyl-6-(3-t-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenyl acrylate, N and N'-hexa methylenebis (3 5 - G t-butyl-4-hydroxy-hydranalium thinner MAMIDO), 3, 9-screw {2-[3-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl) propionyloxy]-1 and 1-dimethyl ethyl}-tetraoxaspiro [2, 4, 8, and 10-] [5, 5] undecane, 4,4'-thiobis (3-methyl-6-t-butylphenol), 1 and 1, 3-tris (2-methyl-4-hydroxy-5-t-butylphenol) butane, etc. are contained.

[0020] In an amine system antioxidant, it is hindered amine, for example, 4-methoxy. - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-benzoyloxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-phenoxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, a screw-(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) OGISA rate, Screw-(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) malonate, A screw-(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) horse mackerel peat, Screw-(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate, Screw-(1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl)

sebacate, Screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) terephthalate, 1, 2-screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyloxy) ethane, Phenyl-1-naphthylamine, phenyl-2-naphthylamine, N, and N'-diphenyl -1, 4-phenylenediamine, N-phenyl-N'-cyclohexyl -1, 4-phenylenediamine, etc. are contained.

[0021] In the Lynn system anti-oxidant, for example, tri-isodecyl phosphite, triphenyl phosphite, Tris nonylphenyl phosphite, diphenyl isodecyl phosphite, Phenyl di-isodecyl phosphite, 2,2-methylene bis (4,6-di-t-butylphenyl)octyl phosphite, 4 and 4'-butylidenebis (3-methyl-6-t-butylphenyl) JITORIDE sill phosphite, Tris (2, 4-G t-butylphenyl) phosphite, tris (2-t-butyl-4-methylphenyl) phosphite, Tris (2, 4-G t-amyl phenyl) phosphite, tris (2-t-butylphenyl) phosphite, Tris (2-t-phenyl phenyl) phosphite, tris [2-(1 and 1-dimethyl propyl)-phenyl] phosphite, Tris [2 and 4-(1 and 1-dimethyl propyl)-phenyl] phosphite, tris (2-cyclohexyl phenyl) phosphite, tris (2-t-butyl-4-phenyl phenyl) phosphite, etc. are contained.

[0022] 2,5-di-t-butylhydroquinone etc. is contained in a hydroquinone system anti-oxidant, and it is for example, 6-ethoxy in a quinoline system anti-oxidant. - 2, 2, 4-trimethyl -A 1 and 2-dihydroquinoline etc. is contained and dilauryl thiodipropionate, distearyl thiodipropionate, etc. are contained in a sulfur system anti-oxidant.

[0023] these antioxidants — a kind — or two or more sorts can be used together. A phenolic antioxidant (especially hindered phenols) etc. is contained in a desirable antioxidant. Also in hindered phenols, especially, for example C2-10 alkylene diol-screws, such as a 1,6-hexanediol-screw [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] [3-(3 5 - G branching C3-6 alkyl-4-hydroxyphenyl) propionate]; for example Triethylene glycol-screw [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) JI or TORIOKISHI C 2-4, such as propionate] Alkylene diol-screw [3-(3 and 5-G branching C 3-6 alkyl-4-hydroxyphenyl) propionate]; for example C 3-8, such as glycerol tris [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] Alkylene triol-screw [3-(3 and 5-G branching C 3-6 alkyl-4-hydroxyphenyl) propionate]; for example Pentaerythritol tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) C 4-8 such as propionate] Alkylene tetra-all tetrakis [3-(3 and 5-G branching C 3-6 alkyl-4-hydroxyphenyl) propionate] etc. is desirable.

[0024] These antioxidants are independent or can be used two or more sorts. the content of an antioxidant — for example, the polyacetal resin 100 weight section — receiving — 0.01 - 5 weight section — desirable — the 0.05 - 2.5 weight section — it can choose from the range of 0.1 - 1 weight section extent especially.

[0025] For example, nitrogen content resin (a polyamide, polyamidoimide, polyester amide, etc.), the 2nd class tertiary amine, hydrazines (aromatic amine etc.) (hydrazine derivatives, such as a hydrazine, a hydrazone, and hydrazide), a uracil or its derivative, a cytosine or its derivative, guanidine or its derivative, ureas (a urea, thiourea, or its derivative), benzoguanamine, polyaminotriazoles (a melamine or its derivative), the poly amino thioether, etc. are contained in a nitrogen-containing compound. these nitrogen-containing compounds — independent — or two or more sorts — it can be used — the amount of the nitrogen-containing compound used — for example, the polyacetal resin 100 weight section — receiving — 0.01 - 5 weight section — it can choose from the range of 0.05 - 2.5 weight section (especially 0.1 - 1 weight section) extent preferably. Said antioxidant and nitrogen-containing compound may combine and use it, respectively.

[0026] furthermore, a griot KISHIJI ureido compound (A), and an antioxidant and/or a nitrogen-containing compound (B) — comparatively (weight ratio) — the former (A) /latter (B) =0.1-10 — desirable — 0.2-10 — can choose from the range of 0.5 to 7 (especially 1-7) extent still more preferably. [for example,] If the rate of a griot KISHIJI ureido compound increases especially, the amount of generation of formaldehyde is greatly improvable. therefore, desirable both — comparatively (weight ratio) — the former (A) /latter (B) =1.0-10 — desirable — 1.2-10 — further — desirable — 1.5-5 — it is 1.7 to 5 (for example, 2-5) extent especially. the component (A) of such a rate — and (B) a total amount — usually — the polyacetal resin 100 weight section — receiving — 0.1 - 5 weight section — desirable — 0.2 - 3 weight section — it is 0.5 - 2 weight section (especially 0.5 - 1.5 weight section) extent still more preferably.

[0027] the coloring agent which contains various additives, for example, a color, and a pigment in the resin constituent of this invention if needed, a release agent, a nucleating additive, an antistatic agent, a flame retarder, a surfactant, various polymers, a bulking agent, etc. — one sort — or two or more sorts may be combined and you may add.

[0028] The polyacetal resin constituents of this invention may be powder-like mixture and melting mixture, and can be prepared by mixing with polyacetal resin and a griot KISHIJI ureido compound by the approach of common use of other additives as occasion demands. For example, after mixing ** each component, kneading with the extruder of one shaft or two shafts, extruding and preparing a pellet, The pellet (masterbatch) with which presentations once differ is prepared. the approach of fabricating, and ** — Specified quantity mixing

(dilution) of the pellet is carried out, shaping is presented, after making a griot KISHIJI ureido compound adhere to the pellet of the approach of obtaining the mold goods of a predetermined presentation, and ** polyacetal resin, by spraying etc., it fabricates and the approach of obtaining the mold goods of a predetermined presentation etc. can be adopted. Moreover, in preparation of the constituent used for mold goods, if the particulate matter (for example, particulate matter which ground a part or all of polyacetal resin) of the polyacetal resin which is a base, and other components (griot KISHIJI ureido compound etc.) are mixed and melting kneading is carried out, it is advantageous to raising distribution of an additive. In a molding processing (especially melting molding processing) process, the resin constituent of this invention can control notably generation of the formaldehyde by oxidization or a pyrolysis of polyacetal resin etc., and can improve work environment. Moreover, adhesion (mould deposit) of a decomposition product etc. in metal mold and extraction of the decomposition product from mold goods can be controlled notably, heat aging nature can be improved substantially, and many problems at the time of a fabricating operation can be solved. Therefore, the resin constituents of this invention are approaches, such as the shaping approach of common use, for example, injection molding, extrusion molding, compression molding, blow molding, a vacuum forming, foaming, and rotational casting, and although various mold goods are fabricated, they are useful.

[0029]

[Effect of the Invention] Since the polyacetal resin constituent of this invention contains the griot KISHIJI ureido compound, it can improve the stability (especially melting stability at the time of a fabricating operation) of polyacetal resin. Moreover, generation of formaldehyde can be remarkably controlled by little addition, and work environment can be improved greatly. Furthermore, adhesion (mould deposit) of a decomposition product in metal mold and extraction of the decomposition product from mold goods can be controlled, and the quality and the moldability of mold goods can be improved.

[0030]

[Example] This invention is not limited by these examples although this invention is explained more below at a detail based on an example. In addition, in the example and the example of a comparison, it evaluated as follows about the yield of the formaldehyde from a melting object, the odor of a moldability or a shaping environment, and heat aging nature.

[0031] After ****(ing) a [formaldehyde yield from melting object] 5g pellet to accuracy and holding for 5 minutes at 200 degrees C in a metal container, the ambient atmosphere in a container is made to absorb in distilled water. the amount of formaldehyde of this water solution — JIS K — the quantum was carried out according to 0102 and 29 (term of formaldehyde), and it calculated as formaldehyde capacity (ppm) generated from a pellet.

[0032] Using the [environmental odor at time of moldability (quantum of metal mold affix), and shaping] injection molding machine, on condition that the following, continuous molding (24 hours) of the mold goods of a specific configuration was carried out for the sample polyacetal resin constituent, and the amount of the metal mold affix of 24 hours after was estimated as the formaldehyde odor of the making machine circumference at the time of continuous molding as follows.

[0033] Injection molding machine: (Process condition) Toshiba IS30 EPN[Toshiba Machine Make] Cylinder temperature : 200-degree-C injection-pressure: — 750kg/cm² injection time amount: — 4-second cooldown delay: — 3-second die-temperature: — 30degree-C (assessment of formaldehyde odor of the making machine circumference at time of continuous molding) A: — B: which does not almost have a formaldehyde smell — the C: considerable formaldehyde smell which carries out [smell / formaldehyde] a few — carrying out — a throat — A whose D: formaldehyde smell by which an eye is stimulated is dramatically intense, and is not on that occasion (assessment of the metal mold affix at the time of continuous molding) : although there are many amounts of C affix with the little amount of B affix in which very few affixes are accepted D which has not adhered all over metal mold: [Heat aging nature (assessment of exudate on front face of mold goods)] mold goods to which have many affixes and they have adhered all over metal mold It was left for three days under the environment of the temperature of 70 degrees C, and 80% of relative humidity RH, and further, after leaving it at the temperature of 120 degrees C one whole day and night, the front face of mold goods was observed, visual observation of the existence and extent of exudate was carried out, and it evaluated in the four following steps. A: B without exudate : after mixing an anti-oxidant and a griot KISHIJI ureido compound at a rate shown in a table 1 to the examples 1-7 and the example 1 of a comparison — 7 polyacetal resin to which D: exudate with which C: exudate with which exudate is accepted selectively is slightly accepted in the whole surface is exuding so much on the whole surface, melting mixing was carried out with the twin screw extruder, and the

constituent of a pellet type was prepared to them. Subsequently, using this pellet, continuous molding (24 hours) of the mold goods of a specific configuration was carried out with the injection molding machine, and the above-mentioned assessment was performed. A result is shown in a table 1. In addition, it evaluated like the above about the non-added example of a griot KISHIJI ureido compound, and the example which added the usual stabilizer to polyacetal resin for the comparison.

[0034] The polyacetal resin used in the example and the example of a comparison, an anti-oxidant, a griot KISHIJI ureido compound, and the other stabilizers are as follows. 1. Polyacetal Resin (a): a polyacetal resin copolymer (the Polyplastics make —) a (Duracon b): polyacetal resin homopolymer (the Asahi Chemical Co., Ltd make —) ["Duracon"] A "TENAKKU 4010" 2. antioxidant (c) : Pentaerythritol tetrakis [3- (3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) a propionate] 3. griot KISHIJI ureido compound (d) — the stabilizer of griot KISHIJI (ureido e) allantoin dihydroxy aluminum (Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. make) 4. and others — (f) — æthylene (urea g): (melamine h) hydantoin (i): — 5, 5, and — dimethylhydantoin [0035]

[A table 1]

表1

	実施例							比較例						
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
ポリアセタール樹脂 (重量部)	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	b 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	b 100
酸化防止剤 (重量部)	—	c 0.5	c 0.5	c 0.5	c 0.5	c 0.5	—	c 0.5	c 0.5	c 0.5	c 0.5	c 0.5	—	—
アリキカル化合物 (重量部)	d 0.5	d 0.3	d 0.5	d 1.0	e 0.3	e 1.0	e 0.2	—	—	—	—	—	—	—
その他の安定剤 (重量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	f 0.3	g 0.3	g 1.0	h 0.3	i 0.5	—
ホルムアルデヒド発生量 (ppm)	17	14	10	6	12	4	2	243	82	68	70	98	425	45
ホルムアルデヒド臭気 (連続成形時)	A	A	A	A	A	A	A	D	C	C	C	C	D	C
成形性 (金型付着量)	A	A	A	A	A	A	A	E	D	D	E	D	E	B
ヒートエージング (渗出性)	A	A	A	B	A	B	A	C	D	D	D	D	D	B

Compared with the example of a comparison, the resin constituent of an example has the very small yield of formaldehyde, and there are very few amounts of the exudate from the affix and mold goods to metal mold so that more clearly than a table. Therefore, a moldability can be improved while work environment is greatly

improvable.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-182928

(43) 公開日 平成10年(1998) 7 月 7 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 L 59/00		C 0 8 L 59/00
C 0 8 K 5/21		C 0 8 K 5/21

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平9-305347
(22) 出願日	平成 9 年(1997)11月 7 日
(31) 優先権主張番号	特願平8-295452
(32) 優先日	平 8 (1996)11月 7 日
(33) 優先権主張国	日本 (J P)

(71) 出願人	390006323 ポリプラスチックス株式会社 大阪府大阪市中央区安土町 2 丁目 3 番13号
(72) 発明者	原科 初彦 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内
(72) 発明者	栗田 早人 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内
(72) 発明者	山田 竜也 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内
(74) 代理人	弁理士 鯨田 充生

(54) 【発明の名称】 ポリアセタール樹脂組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリアセタール樹脂の安定性を改善する。

【解決手段】 ポリアセタール樹脂 1 0 0 重量部に対してグリオキシジウレイド化合物 0 . 0 1 ~ 1 0 重量部程度を添加する。グリオキシジウレイド化合物には、グリオキシジウレイド又はその誘導体 (金属塩など) が含まれる。ポリアセタール樹脂には酸化防止剤を添加してもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアセタール樹脂とグリオキシジウレイド化合物とを含むポリアセタール樹脂組成物。

【請求項2】 グリオキシジウレイド化合物がグリオキシジウレイドである請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項3】 グリオキシジウレイド化合物が、グリオキシジウレイドと金属との塩である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項4】 グリオキシジウレイド化合物が、グリオキシジウレイドと、アルカリ金属、アルカリ土類金属、10 周期表1B族金属、周期表2B族金属、周期表3B族金属、周期表4B族金属、周期表8族金属から選択された少なくとも一種の金属との塩である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項5】 グリオキシジウレイド化合物が、アラントインジヒドロキシアルミニウムである請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項6】 グリオキシジウレイド化合物の使用量が、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.01 20 ～10重量部である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項7】 さらに、酸化防止剤を含む請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項8】 グリオキシジウレイド化合物と酸化防止剤との割合（重量比）が、前者／後者＝1.0～10である、請求項7記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項9】 ポリアセタール樹脂とグリオキシジウレイド化合物とを混合するポリアセタール樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、加工時のホルムアルデヒド発生量が著しく抑制され、加工性に優れたポリアセタール樹脂組成物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアセタール樹脂は、機械的性質、耐疲労性、耐摩擦・摩耗性、耐薬品性及び成形性に優れているため、自動車部品、電気・電子機器部品、その他の精密機械部品、建材・配管部材、生活・化粧用部品、医用部品などの分野において広く利用されている。しかしながら、用途の拡大、多様化に伴い、その品質に対する要求はより高度化する傾向を示している。ポリアセタール樹脂に要求される特性として、押出又は成形工程などの加工工程における機械的強度が低下しないこと、金型への付着物（モールドデポジット）が発生しないこと、長期加熱条件下（ヒートエージング）における機械的物性が低下しないこと、成形品のシルバーストリークやボイドなどの成形不良が生じないことなどが挙げられる。これらの現象の重要因子の1つに加熱時のポリマーの分 50

解が挙げられる。

【0003】ポリアセタール樹脂は、その化学構造から本質的に、加熱酸化雰囲気下、酸性やアルカリ性条件下では容易に分解されやすい。化学的に活性な末端を安定化するため、ホモポリマーについては、重合体の末端をアセチル化などによりエステル化する方法、コポリマーについては、重合時にトリオキサンと環状エーテル、環状ホルマールなどの隣接炭素結合を有するモノマーとを共重合した後、不安定な末端部分を分解除去して不活性な安定末端とする方法などが知られている。しかしながら、加熱時にはポリマーの主鎖部分での解裂分解も起こり、その防止には、上記処理のみでは対処できず、実用的には酸化防止剤及びその他の安定剤の添加が必須とされている。

【0004】しかし、これら安定剤を配合しても、ポリアセタール樹脂の分解を完全に抑制することは困難であり、実際には組成物を調製するための押出や成形工程での熔融加工の際、押出機や成形機のシリンダー内で熱や酸素の作用を受け、主鎖の分解や十分に安定化されていない末端からホルムアルデヒドが発生し、押出成形加工時に作業環境を悪化させる。また、長時間にわたり成形を行なうと、金型に微粉状物、タール状物が付着し（モールドデポジット）、作業効率を低下させるとともに、成形品の表面状態を低下させる最大要因の1つとなっている。さらに、ポリマー分解により機械的強度の低下、樹脂の変色が生じる。このような点から、ポリアセタール樹脂については、より効果的な安定化処方を求めて多大な努力が続けられている。

【0005】ポリアセタール樹脂に添加される酸化防止剤としては、立体障害を有するフェノール化合物（ヒンダードフェノール）、立体障害を有するアミン化合物（ヒンダードアミン）が知られており、その他の安定剤として、尿素誘導体、メラミン誘導体、アミジン化合物、アルカリ金属水酸化物やアルカリ土類金属水酸化物、有機又は無機酸塩などが使用されている。また、通常、酸化防止剤は他の安定化剤と組み合わせて用いられる。しかし、このような添加剤を用いても、ポリアセタール樹脂に対して高い安定性を付与することは困難である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、ポリアセタール樹脂の安定性、特に成形加工時の熔融安定性を改善できる樹脂組成物およびその製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、少量の添加でホルムアルデヒドの生成を著しく抑制でき、作業環境を改善できるポリアセタール樹脂組成物およびその製造方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、ホルムアルデヒドの生成を抑制して、金型への分解物などの付着を抑制できるとともに成形品の品質を向上し、成形性を改善できるポリアセタール樹脂組成物およ

びその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するため、ポリアセタール樹脂の安定剤に関して一連の尿素誘導体の探索検討を行なった結果、特定の化学構造を有するグリオキシジウレイド化合物がポリアセタール樹脂の安定剤、特に加工時の安定剤として顕著な効果を有することを見だし、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明のポリアセタール樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂とグリオキシジウレイド化合物とで構成されている。前記グリオキシジウレイド化合物には、グリオキシジウレイド、グリオキシジウレイドの金属塩などが含まれる。グリオキシジウレイド化合物の使用量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.01~10重量部程度である。前記組成物は、さらに、酸化防止剤を含んでいてもよい。

【0008】本発明の方法では、ポリアセタール樹脂とグリオキシジウレイド化合物とを混合することにより、加工安定性が改善されたポリアセタール樹脂組成物を製造する。

【0009】なお、本明細書において、「グリオキシジウレイド化合物」とは、グリオキシジウレイドに限らず、グリオキシジウレイドから誘導される誘導体も含む意味に用いる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂とグリオキシジウレイド化合物とで構成されている。ポリアセタール樹脂とは、オキシメチレン基（ $-\text{CH}_2\text{O}-$ ）を主たる構成単位とする高分子化合物であり、ポリアセタールホモポリマー（例えば、米国デュポン社製、商品名「デルリン」、旭化成（株）製、商品名「テナック4010」など）、オキシメチレン基以外に他のコモノマー単位を含有するポリアセタールコポリマー（例えば、ポリプラスチック（株）製、商品名「ジュラコン」など）が含まれる。コポリマーにおいて、コモノマー単位には、炭素数2~6程度（好ましくは炭素数2~4程度）のオキシアルキレン単位（例えば、オキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）、オキシプロピレン基、オキシテトラメチレン基など）が含まれる。コモノマー単位の含有量は、少量、例えば、ポリアセタール樹脂全体に対して、0.01~20モル%、好ましくは0.03~10モル%（例えば、0.05~5モル%）、さらに好ましくは0.1~5モル%程度の範囲から選択できる。

【0011】ポリアセタールコポリマーは、二成分で構成されたコポリマー、三成分で構成されたターポリマーなどであってもよい。ポリアセタールコポリマーは、ランダムコポリマーの他、ブロックコポリマー、グラフトコポリマーなどであってもよい。また、ポリアセタール樹脂は、線状のみならず分岐構造であってもよく、架橋

構造を有していてもよい。さらに、ポリアセタール樹脂の末端は、例えば、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸とのエステル化などにより安定化してもよい。ポリアセタールの重合度、分岐度や架橋度も特に制限はなく、熔融成形可能であればよい。

【0012】前記ポリアセタール樹脂は、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類、トリオキサン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,3-ジオキサランなどの環状エーテルや環状ホルマールを重合することにより製造できる。

【0013】本発明の特色は、特定の尿素誘導体であるグリオキシジウレイド化合物を添加することにより、ポリアセタール樹脂の加工安定性を著しく向上させ、ホルムアルデヒドの発生を著しく抑制する点にある。前記グリオキシジウレイド化合物を用いると、従来の安定剤をはるかに凌駕する安定化効果が発現し、加工性に優れたポリアセタール樹脂組成物を得ることができる。

【0014】グリオキシジウレイド化合物には、グリオキシジウレイド（すなわち、アラントイン）、およびグリオキシジウレイド誘導体が含まれ、グリオキシジウレイド誘導体については成書「DICTIONARY OF ORGANIC COMPOUNDS Vol.1, p60 (1965 EYRE & SPOTTISWOODE-PUBLISHERS-LTD)」を参照できる。グリオキシジウレイド誘導体には、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基などの各種の置換基が置換した置換グリオキシジウレイド誘導体（例えば、1-メチル体、3-メチル体、3-エチル体、5-メチル体、1,3-ジメチル体、1,6-ジメチル体、1,8-ジメチル体、3,8-ジメチル体、1,3,6-トリメチル体、1,3,8-トリメチル体などのモノ、ジまたはトリ-C₁₋₄アルキル置換体、5-フェニル体などのアリール置換体など）、グリオキシジウレイドと金属との塩〔Li, Na, Kなどのアルカリ金属塩（周期表1A族金属塩）、Mg, Ca, Sr, Baなどのアルカリ土類金属塩（周期表2A族金属塩）、Cu, Agなどの周期表1B族金属との塩、Znなどの周期表2B族金属との塩、Al, Ga, Inなどの周期表3B族金属との塩、Sn, Pbなどの周期表4B族金属との塩、Fe, Co, Ni, Pd, Ptなどの周期表8族金属との塩など〕、グリオキシジウレイドと窒素含有化合物（アミノ基又はイミノ基含有化合物など）との反応生成物〔例えば、2-ピロリドン-5-カルボン酸塩との化合物（塩、分子化合物（錯体）など）、塩基性アミノ酸（アルギニン、リジン、オルニチンなど）との化合物（塩、分子化合物（錯体）など）、グリオキシジウレイドとイミダゾール化合物との化合物（塩、分子化合物（錯体）など）が挙げられる。グリオキシジウレイドと2-ピロリドン-5-カルボン酸塩との化合物については、特開昭51-36453号公報を参照でき、グリオキシジウレイドと塩基性

アミノ酸との反応生成物については、特開昭52-102412号公報、特開昭52-25771号公報、特開昭52-25772号公報、特開昭52-31072号公報、特開昭51-19771号公報などを参照できる。グリオキシジウレイドとイミダゾール化合物との化合物については、特開昭57-118569号公報などを参照できる。グリオキシジウレイド及びその誘導体の立体構造は特に制限されず、d体、l体及びd l体のいずれであってもよい。これらのグリオキシジウレイド及びその誘導体は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0015】好ましいグリオキシジウレイド化合物には、グリオキシジウレイド、グリオキシジウレイドの金属塩〔アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、周期表1B族金属塩、周期表2B族金属塩、周期表3B族金属塩、周期表4B族金属塩、周期表8族金属塩など、特に2〜4価程度の高価金属塩〕、グリオキシジウレイドとアミノ基又はイミノ基含有化合物との反応生成物などが含まれる。グリオキシジウレイドの金属塩の具体例としては、アラントインジヒドロキシアルミニウム、アラントインクロロヒドロキシアルミニウム（川研ファインケミカル（株）製など）などが例示でき、アミノ基又はイミノ基含有化合物との反応生成物としては、アラントインソジウム-d lピロリドンカルボキシレート（川研ファインケミカル（株）製など）などが例示できる。

【0016】グリオキシジウレイド化合物の添加量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.01〜10重量部、好ましくは0.03〜5重量部程度であり、0.05〜2.5重量部であってもホルムアルデヒドの生成を顕著に抑制できる。グリオキシジウレイド化合物の添加量が0.01重量部未満であるとホルムアルデヒド発生量を有効に低減するのが困難であり、10重量部を越えると成形性や色相が低下したり、ブリード現象が生じやすくなる。

【0017】前記グリオキシジウレイド化合物は単独であってもポリアセタール樹脂に対して顕著な安定性を付与できるが、酸化防止剤、含窒素化合物などと組み合わせて使用してもよい。

【0018】酸化防止剤には、例えば、フェノール系（ヒンダードフェノール類など）、アミン系、リン系、イオウ系、ヒドロキノン系、キノリン系酸化防止剤などが含まれる。

【0019】フェノール系酸化防止剤には、ヒンダードフェノール類、例えば、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4, 4'-メチレンビス（2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール）、4, 4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）

ベンゼン、1, 6-ヘキサンジオールビス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、トリエチレングリコールビス〔3-（3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、n-オクタデシル-3-（4', 5'-ジ-tert-ブチルフェノール）プロピオネート、n-オクタデシル-3-（4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェノール）プロピオネート、ステアリル-2-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノール）プロピオネート、ジステアリル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2-tert-ブチル-6-（3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル）-4-メチルフェニルアクリレート、N, N'-ヘキサメチレンビス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド）、3, 9-ビス〔2-〔3-（3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオニルオキシ〕-1, 1-ジメチルエチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、4, 4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、1, 1, 3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェノール）ブタンなどが含まれる。

【0020】アミン系酸化防止剤には、ヒンダードアミン類、例えば、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-フェノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ビス-（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）オキサレート、ビス-（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）マロネート、ビス-（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）アジペート、ビス-（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケート、ビス-（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバケート、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）テレフタレート、1, 2-ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジリオキシ）エタン、フェニル-1-ナフチルアミン、フェニル-2-ナフチルアミン、N, N'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-シクロヘキシル-1, 4-フェニレンジアミンなどが含まれる。

【0021】リン系酸化防止剤には、例えば、トリイソデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、2, 2-メチレンビス（4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル）オクチルホスファイト、4, 4'-ブチリデンビス

(3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)ジトリデシル
ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)
ホスファイト、トリス(2-*t*-ブチル-4-メチル
フェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-
アミルフェニル)ホスファイト、トリス(2-*t*-ブチ
ルフェニル)ホスファイト、トリス(2-*t*-フェニル
フェニル)ホスファイト、トリス[2-(1, 1-ジメ
チルプロピル)-フェニル]ホスファイト、トリス
[2, 4-(1, 1-ジメチルプロピル)-フェニル]
ホスファイト、トリス(2-シクロヘキシルフェニル)
ホスファイト、トリス(2-*t*-ブチル-4-フェニル
フェニル)ホスファイトなどが含まれる。

【0022】ヒドロキノン系酸化防止剤には、例えば、
2, 5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノンなどが含まれ、キノ
リン系酸化防止剤には、例えば、6-エトキシ-2,
2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンなどが
含まれ、イオウ系酸化防止剤には、例えば、ジラウリル
チオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネ
ートなどが含まれる。

【0023】これらの酸化防止剤は一種又は二種以上併
用することができる。好ましい酸化防止剤には、フェノ
ール系酸化防止剤(特に、ヒンダードフェノール類)な
どが含まれる。ヒンダードフェノール類の中でも、特
に、例えば、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-
(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)
プロピオネート]などのC₂₋₁₀アルキレンジオール-ビス
[3-(3, 5-ジ-分岐C₃₋₆アルキル-4-ヒド
ロキシフェニル)プロピオネート];例えば、トリエ
チレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-
メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]な
どのジ又はトリオキシC₂₋₄アルキレンジオール-ビス
[3-(3, 5-ジ-分岐C₃₋₆アルキル-4-ヒド
ロキシフェニル)プロピオネート];例えば、グリセリン
トリ-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキ
シフェニル)プロピオネート]などのC₃₋₈アルキレン
トリオール-ビス[3-(3, 5-ジ-分岐C₃₋₆アル
キル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート];例
えば、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-
ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオ
ネート]などのC₄₋₈アルキレントラオールテトラキ
ス[3-(3, 5-ジ-分岐C₃₋₆アルキル-4-ヒド
ロキシフェニル)プロピオネート]などが好ましい。

【0024】これらの酸化防止剤は単独で又は二種以上
使用できる。酸化防止剤の含有量は、例えば、ポリアセ
タール樹脂100重量部に対して、0.01~5重量
部、好ましくは0.05~2.5重量部、特に0.1~
1重量部程度の範囲から選択できる。

【0025】含窒素化合物には、例えば、窒素含有樹脂
(ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエステルアミド
など)、第2級又は第3級アミン類(芳香族アミンな

ど)、ヒドラジン類(ヒドラジン、ヒドラゾンやヒドラ
ジドなどのヒドラジン誘導体)、ウラシル又はその誘導
体、シトシン又はその誘導体、グアニジン又はその誘導
体、尿素類(尿素、チオ尿素またはその誘導体)、ベン
ゾグアナミン類、ポリアミノトリアゾール類(メラミン
又はその誘導体)、ポリアミノチオエーテルなどが含ま
れる。これらの含窒素化合物は単独で又は二種以上使用
でき、含窒素化合物の使用量は、例えば、ポリアセタ
ール樹脂100重量部に対して、0.01~5重量部、好
ましくは0.05~2.5重量部(特に0.1~1重量
部)程度の範囲から選択できる。前記酸化防止剤と含窒
素化合物はそれぞれ組み合わせて使用してもよい。

【0026】さらに、グリオキシジウレイド化合物(A
)と、酸化防止剤及び/又は含窒素化合物(B)との
割合(重量比)は、例えば、前者(A)/後者(B)=
0.1~10、好ましくは0.2~10、さらに好まし
くは0.5~7(特に1~7)程度の範囲から選択でき
る。特にグリオキシジウレイド化合物の割合が多くな
ると、ホルムアルデヒドの生成量を大きく改善できる。そ
のため、好ましい両者の割合(重量比)は、前者(A)
/後者(B)=1.0~10、好ましくは1.2~1
0、さらに好ましくは1.5~5、特に1.7~5(例
えば、2~5)程度である。このような割合の成分(A
)および(B)の総量は、通常、ポリアセタール樹脂
100重量部に対して0.1~5重量部、好ましくは
0.2~3重量部、さらに好ましくは0.5~2重量部
(特に0.5~1.5重量部)程度である。

【0027】本発明の樹脂組成物には、必要に応じて各
種添加剤、例えば、染料及び顔料を含む着色剤、離型
剤、核剤、帯電防止剤、難燃剤、界面活性剤、各種ポリ
マー、充填剤などを1種又は2種以上組み合わせて添加
してもよい。

【0028】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、粉
粒状混合物や熔融混合物であってもよく、ポリアセタ
ール樹脂と、グリオキシジウレイド化合物と、必要により
他の添加剤とを慣用の方法で混合することにより調製で
きる。例えば、①各成分を混合して、一軸又は二軸の押
出機により混練して押出してペレットを調製した後、成
形する方法、②一旦組成の異なるペレット(マスターバ
ッチ)を調製し、そのペレットを所定量混合(希釈)し
て成形に供し、所定の組成の成形品を得る方法、③ポリ
アセタール樹脂のペレットにグリオキシジウレイド化合
物を散布などにより付着させた後、成形し、所定の組成
の成形品を得る方法などが採用できる。また、成形品に
用いられる組成物の調製において、基体であるポリアセ
タール樹脂の粉粒体(例えば、ポリアセタール樹脂の一
部又は全部を粉碎した粉粒体)と他の成分(グリオキシ
ジウレイド化合物など)を混合して熔融混練すると、添
加物の分散を向上させるのに有利である。本発明の樹脂
組成物は、成型加工(特に熔融成型加工)工程におい

て、ポリアセタール樹脂の酸化又は熱分解などによるホルムアルデヒドの生成を顕著に抑制でき、作業環境を改善できる。また、金型への分解物などの付着（モールドデポジット）、成形品からの分解物の浸出を顕著に抑制し、ヒートエージング性を大幅に改善でき、成形加工時の諸問題を改善できる。そのため、本発明の樹脂組成物は、慣用の成形方法、例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、真空成形、発泡成形、回転成形などの方法で、種々の成形品を成形するのに有用である。

【0029】

【発明の効果】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、グリオキシジウレイド化合物を含んでいるので、ポリアセタール樹脂の安定性（特に成形加工時の熔融安定性）を改善できる。また、少量の添加でホルムアルデヒドの生成を著しく抑制でき、作業環境を大きく改善できる。さらには、金型への分解物の付着（モールドデポジット）や成形品からの分解物の浸出を抑制でき、成形品の品質や成形性を向上できる。

【0030】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、実施例及び比較例において、溶融体からのホルムアルデヒドの発生量、成形性や成形環境の臭気、及びヒートエージング性について、以下のようにして評価した。

【0031】〔溶融体からのホルムアルデヒド発生量〕5gのペレットを正確に秤取し、金属製容器中に200℃で5分間保持した後、容器内の雰囲気蒸留水中に吸収させる。この水溶液のホルムアルデヒド量をJIS K0102、29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、ペレットから発生するホルムアルデヒドガス量（ppm）として計算した。

【0032】〔成形性（金型付着物の定量）と成形時の環境臭気〕射出成形機を用いて、下記の条件で、試料ポリアセタール樹脂組成物を特定形状の成形品を連続成形（24時間）し、連続成形時の成形機周辺のホルムアルデヒド臭気と、24時間後の金型付着物の量を下記のよう評価した。

【0033】（成形条件）射出成形機：東芝 IS30 EPN〔東芝機械（株）製〕シリンダー温度：200℃射出圧力：750kg/cm² 射出時間：4秒冷却時間：3秒金型温度：30℃（連続成形時の成形機周辺のホルムアルデヒド臭気の評価）A：ほとんどホルムアルデヒド臭が無いB：少しホルムアルデヒド臭がするC：相当ホルムアルデヒド臭がし、喉、目が刺激されるD：ホルムアルデヒド臭が非常に激しく、その場にいられない（連続成形時の金型付着物の評価）A：極僅かな付着物が認められるB：付着物の量が少量であるC：付着物の量が多いものの、金型の全面には付着していないD：付着物が多く、金型の全面に付着している〔ヒートエー

ジング性（成形品表面への滲出物の評価）〕成形品を、温度70℃、相対湿度80%RHの環境下で3日間放置し、更に、温度120℃で一昼夜放置した後、成形品の表面を観察し、滲出物の有無と程度を目視観察して下記の4段階で評価した。A：滲出物が全く無いB：滲出物が部分的に認められるC：滲出物が全面にうっすらと認められるD：滲出物が全面に多量に浸出している実施例1～7及び比較例1～7ポリアセタール樹脂に、酸化防止剤とグリオキシジウレイド化合物を表1に示す割合で混合した後、二軸押出機により熔融混合し、ペレット状の組成物を調製した。次いで、このペレットを用いて、射出成形機により特定形状の成形品を連続成形（24時間）し、上記評価を行なった。結果を表1に示す。なお、比較のため、グリオキシジウレイド化合物未添加の例、ポリアセタール樹脂に通常安定剤を添加した例について、上記と同様にして評価した。

【0034】実施例および比較例で使用するポリアセタール樹脂、酸化防止剤、グリオキシジウレイド化合物、及びその他の安定剤は以下の通りである。1. ポリアセタール樹脂（a）：ポリアセタール樹脂コポリマー（ポリプラスチック（株）製、「ジュラコン」）（b）：ポリアセタール樹脂ホモポリマー（旭化成（株）製、「テナック4010」）2. 酸化防止剤（c）：ペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕3. グリオキシジウレイド化合物（d）：グリオキシジウレイド（e）：アラントインジヒドロキシアリミニウム（川研ファインケミカル（株）製）4. その他の安定剤（f）：エチレン尿素（g）：メラミン（h）：ヒダントイン（i）：5,5-ジメチルヒダントイン

【0035】

【表1】

10

20

30

40

50

表より明らかなように、比較例に比べて、実施例の樹脂組成物は、ホルムアルデヒドの発生量が極めて小さく、金型への付着物や成形品からの滲出物の量が極めて少ない。そのため、作業環境を大きく改善できるとともに、成形性を向上できる。

表1

	実施例							比較例						
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
ポリアセタール樹脂 (重量部)	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	b 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	b 100
酸化防止剤 (重量部)	-	c 0.5	c 0.5	c 0.5	c 0.5	c 0.5	-	c 0.5	c 0.5	c 0.5	c 0.5	c 0.5	-	-
アミン化合物 (重量部)	d 0.5	d 0.3	d 0.5	d 1.0	e 0.3	e 1.0	e 0.2	-	-	-	-	-	-	-
その他の安定剤 (重量部)	-	-	-	-	-	-	-	-	f 0.3	g 0.3	g 1.0	h 0.3	i 0.5	-
ホルムアルデヒド発生量 (ppm)	17	14	10	6	12	4	2	243	82	68	70	98	425	45
ホルムアルデヒド臭気 (連続成形時)	A	A	A	A	A	A	A	D	C	C	C	C	D	C
成形性 (金型付着量)	A	A	A	A	A	A	A	B	D	D	E	D	E	B
ヒートエージング (滲出性)	A	A	A	B	A	B	A	C	D	D	D	D	D	B

THIS PAGE BLANK (USPTO)